Klimabeständiger kosmetischer Komplex

10

15

20

25

30

5

Die Erfindung betrifft einen klimabeständigen kosmetischen Komplex mit langanhaltender Feuchthaltewirkung und Wasserbeständigkeit.

Aus dem Stand der Technik sind bereits wasserbeständige Produkte bekannt, die auf dem Gebiet der dekorativen Kosmetik eingesetzt werden. In der EP 1013256 B1 ist eine Wimperntusche beschrieben, bei der eine wässrige Phase in einer flüssigen Fettphase dispergiert ist, wobei die wässrige Phase auch ein filmbildendes Polymersystem als feste Teilchen enthält sowie lamellare Füllstoffe. Die EP 925778 B1 beschreibt eine wässrige Emulsion von festen Silikonverbindungen in Kombination mit filmbildenden Polymeren, die ein wasserbeständiges Pflegeprodukt für Haut und Lippen darstellen. In der EP 1064930 B1 wird u.a. ein Make-up beschrieben, bestehend aus einer wässrigen Phase und darin dispergierten Fasern und einem vernetzten, festen, elastomeren Polyorgano-siloxan. Diese wasserbeständigen Zusammensetzungen haben eine geringe Hautaffinität und können leicht von der Haut abgewaschen werden, wodurch keine Langzeit-Wasserbeständigkeit erreicht werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines klimabeständigen Kosmetikkomplexes mit langanhaltender

Feuchthaltewirkung und zugleich ausgezeichneter Langzeit-Wasserbeständigkeit und Übertragungsbeständigkeit.

Erfindungsgemäß besteht der klimabeständige kosmetische Komplex aus

- 5 0,1 - 90 Gew.-% einer gelierten Ölzusammensetzung, bestehend aus einer Ölkomponente und einer Polymerkomponente, wobei die Poly merkomponente aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Tri-Block-Copolymeren, Sternpolymeren, Radialpolymeren, Multi-Block-Polymeren von Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Poly-10 isopren, Polybutadien, Ethylen/Butadien-Copolymeren, Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Butylen-Copolymeren, Ethylen-Propylen/Dien-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Propylen-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Butadien-Copolymeren, Styrol-Isopren-Copolymeren, Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Propylen-Styren-15 Copolymeren, Styrol-Ethylen/Butadien-Styren-Copolymeren, Styrol-Isopren-Styrol-Copolymeren, Styrol-Butadien-Styrol-Copolymeren
- und Gemischen davon;

  0,1 80 Gew.-% eines topischen wasserabweisenden vernetzten

  Polyesters, bestehend aus mehrwertigen Alkoholen und Mono- oder

  20 Dicarbonsäuren;
  - 0,01 20 Gew.-% eines wasserabsorbierenden Puders mit einer Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$ m, wobei der Puder aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Pudern auf Basis natürlicher pflanzlicher zellulosereicher Bestandteile, Maltodextrin, Stärke, Stärke/Polyacrylat-Copolymere, Siliziumdioxid (Silica), Silicate, aus Acrylmonomeren hergestellte synthetische Polymere
  - 0,01 20 Gew.-% eines Verdickungsmittels; und

25

und Gemische davon;

0,1 - 50 Gew.-% organische Lösungsmittel, Trägerstoffe oder Ge-30 mische davon, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Komplexes. Unter klimabeständigem kosmetischem Komplex wird ein Hautschutz-komplex gegen witterungsbedingte negative Umwelteinflüsse verstanden. Der Komplex bildet einen an der Haut haftenden wasserbeständigen Film und verhindert das Eindringen von mit Regen oder Schnee einhergehenden unerwünschten Fremdkörpern wie Stäuben und Umweltschmutz in die Haut. Der Komplex zeigt außerdem eine verlängerte wasserhaltende Fähigkeit, die eine Hautdehydratisierung durch Wind oder Sonne verhindert.

5

10

15

20

25

30

Für die gelierte Ölzusammensetzung in dem erfindungsgemmäßen Komplex ist ein bevorzugter Bereich 20 bis 70 Gew.-%.

Der Polymeranteil in der Ölzusammensetzung liegt vorteilhaft im Bereich von 1:5 bis 1:50 Polymerkomponente:Ölkomponente.

Die Ölkomponente ist z.B. ausgewählt unter Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, natürlichen und synthetischen Ölen, Estern, Ethern und Gemischen davon.

Die Polymerkomponente ist, wie bereits ausgeführt, ausgewählt unter Tri-Block-Copolymeren, Sternpolymeren, Radialpolymeren, Multi-Block-Polymeren und Kombinationen davon. Diese synthetischen Polymere oder Copolymere sind z.B. Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyisopren, Polybutadien, Ethylen/Butadien-Copolymere, Ethylen/Propylen-Copolymere, Ethylen/Butylen-Copolymere, Ethylen-Propylen/Dien-Copolymere, Styrol-Ethylen/Propylen-Copolymere, Styrol-Ethylen/Butadien-Copolymere, Styrol-Isopren-Copolymere, Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Ethylen/Propylen-Styren-Copolymere, Ethylen/Butadien-Styren-Copolymere, Styrol-Isopren-Styrol-Copolymere, Styrol-Butadien-Styrol-Copolymere und Gemische davon. Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere Diblockcopolymere, ein oder mehrere Triblockcopolymere und Gemische davon.

Besonders bevorzugt für die Polymerkomponente sind 20 bis 70 Gew-%.

Für die topische wasserabweisende Substanz ist Voraussetzung, dass sie eine Affinität zur Haut haben muss, in Wasser

WO 2005/039512 4 PCT/EP2004/012089

nicht löslich ist und eine lange Beständigkeit in Wasser hat. Außerdem ist sie in der Lage, puderförmige Substanzen zurückzuhalten und damit die oberen Schichten der Epidermis zu schützen.

Die topische wasserabweisende Substanz hat ein Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 8000 und ist ein vernetzter Polyester aus mehrwertigen Alkoholen und Mono- oder Dicarbonsäuren. Mehrwertige Alkohole sind z.B. Trimethylpentandiol, Glycerin oder Diethylenglycol.

5

15

20

25

30

Zu den Säuren gehören z.B. Adipinsäure und Fettsäuren. Eine 10 bevorzugte wasserabweisende Substanz ist z.B. Trimethylpentandiol/Adipinsäure/Glycerin-Copolymer.

Die gelierte Ölzusammensetzung und die topische wasserabweisende Substanz ergänzen sich in ihren Eigenschaften dahingehend, dass die starke Hautaffinität, Übertragungsbeständigkeit und Klebrigkeit der topischen wasserabweisenden Substanz und die wasserbeständigen und filmbildenden Eigenschaften der gelierten Ölzusammensetzung zu einem außerordentlich übertragungsbeständigen und damit klimabeständigen Film führen, dessen Gesamtwirkung über die Einzelwirkung hinausgeht und daher eine synergistische Wirksamkeit zeigt.

Der wasserabsorbierende Puder ist vorteilhaft ein solcher auf Basis natūrlicher pflanzlicher zellulosereicher und/oder Siliciumdioxid-reicher Bestandteile, z.B. Bambuspuder, Baumwollpuder, Holzpuder, Guargummi, Kanthangummi etc. oder auf Basis anderer Substanzen wie Maltodextrin, Stärke, Stärkederivaten und Poly-acrylaten einschließlich solcher wie eines ke/Acrylamid/ Natriumacrylat-Copolymeren. Auch Siliziumdioxid (Silica) und dessen Derivate wie Aluminium-Magnesiumsilicate und Calciumsilicate können dafür eingesetzt werden sowie aus Acrylmonomeren hergestellte synthetische Polymere.

Besonders bevorzugt für den wasserabsorbierenden Puder sind 2 bis 8 Gew-%.

WO 2005/039512 PCT/EP2004/012089

Als Verdickungsmittel kann bevorzugt ein auf einem Öl basierender Komplex verwendet werden, wie z.B. 12-Hydroxystearinsäure, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, Polyethylen, natürliche und synthetische Wachse, Säuren und Ester mit Schmelzpunkten im Bereich von 60 bis 100°C.

5

10

15

20

25

30

Als Lösungsmittel oder Trägerstoffe können eingesetzt werden polare und nichtpolare Öle, Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester sowie Alkohole wie alkoxylierte Alkohole, mehrwertige Alkohole und Polyole. Zu Beispielen davon gehören Ethylalkohol, Isopropanol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Glycerin, Diacetin, Triacetin, Isopropylpalmitat, Isododecan, Isohexadecan, Triglyceride und Mineralöl.

Zusätzlich kann der Komplex vernetzte Siliconpolymere enthalten, die eine bessere hydrophobe Abwaschbeständigkeit ergeben. Zu Beispielen dafür gehören Silicone, die ein Polymernetzwerk ergeben; vernetzte Dimethylpolysiloxan-Elastomere und deren Gemische in flüchtigem Siliconöl; Dimethyl/Vinyldimethicone Crosspolymer; Dimethicone/Phenyl Vinyl Dimethicone Crosspolymer; vernetzte Silicon-Polyether-Copolymere mit Cyclopentasiloxan; Dimethicone Crosspolymer.

Der erfindungsgemäße Komplex kann als wesentlicher Bestandteil in Produkte der dekorativen Kosmetik eingearbeitet werden, wie z.B. Grundierungen, Lotionen, Lippenstifte, Lidschatten, Rouge, Make-up, Lippenglanz sowie auch in Cremes, Reinigungsflüssigkeiten, Körpershampoos, Sonnenschutzpräparate, Aftershaves und Deodorantpräparate, und verleiht diesen Produkten die gewünschte Klimabeständigkeit, verbessertes Transferverhalten, Beständigkeit auf der Haut und wasserabweisendes Verhalten.

Diese Produkte der dekorativen Kosmetik können weitere Wirkund Hilfsstoffe enthalten. Beispielsweise können Mittel zur Verbesserung der Hautpenetrierung eingearbeitet werden, die eine verbesserte Ablagerung von Wirkstoffen ermöglichen. Zu diesen Verstärkern gehören Ethoxydiglycol, Panthenol und Phytantriol. Der Anteil des klimabeständigen kosmetischen Komplexes in einem Produkt der dekorativen Kosmetik kann im Bereich von 0,1 bis 99,9 Gew.-% liegen. Bevorzugt ist der Einsatz im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5-20 Gew-%.

Die Produkte der dekorativen Kosmetik können neben dem erfindungsgemäßen Komplex weitere Hilfs- und Wirkstoffe enthalten.

Dazu gehören beispielsweise Pigmente, Farbstoffe, Antioxidationsmittel, Konservierungsmittel, weitere Feuchthaltemittel, Erweichungsmittel, Duftstoffe, Stabilisatoren, Adstringentien,

Zellumwandlungsbeschleuniger, Zellwachstumsstimulatoren, antiinflammatorische Mittel, anti-mikrobielle Mittel, Hormonregulatoren, Enzyminhibitoren, UV-Absorber, Sonnenschutzmittel usw...

Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines kosmetischen Komplexes in kosmetischen Zusammensetzungen, umfassend 0.1-90 Gew-% einer gelierten Ölzusammensetzung, bestehend aus einer Ölkomponente und einer Polymerkomponente; .1-80 Gew-% einer topischen wasserabweisenden Substanz; 0.01-20 Gew-% eines wasserabsorbierenden Puders mit einer Teilchengröße von 1 bis  $100~\mu m$ ; 0.01-20 Gew-% eines Verdickungsmittels; und 0.1-50 Gew-% organische Lösungsmittel, Trägersubstanzen oder Gemische davon,

15

20

25

30

für den Schutz der Haut gegen witterungsbedingte negative Umwelteinflüsse.

Dabei liegt der Anteil des Komplexes in einem kosmetischen Produkt im Bereich von 5 bis 80 Gew-%, vorzugsweise 5-40 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung.

Die Erfindung soll nachstehend durch Beispiele näher erläutert werden. Alle Angaben in % sind Gew.-%, sofern nichts anderes angegeben ist.

In der dazugehörigen Zeichnung zeigt
Fig. 1: ein Diagramm mit der prozentualen Farbstofffreisetzung
in Wasser durch eine Fläche (Film) hindurch, die durch den erfindungsgemäßen Komplex geschützt ist.

Beispiel 1 Klimabeständiger Komplex I

Viskosität= 8000-10000 Pa.s (cps)

25

30

35

5	Phas	e Bestandteile	Gew-%
J	A	Isododecane, E thylen/Propylen/Styren Copolymer, und Butylen/Ethyle/Styren Copolymer	40-50
		Isododecane	20-30
10	В	Trimethylpentanediol/Adipinsäure/Glycerin Copolymer	5-15
		Methylheptyl Isostearate	5-15
	C	Di-C12-15 Alkyl Fumarate	0,5-1,5
		Behenoyl Stearic Acid	0,5-1,5
15		Cyclomethicone und Dimethicone Copolymer	5-15
	D	Bambuspuder	1-5
	E	Konservierungsmittel	0,3-1,0
		Parfüm	0,3-1,2
		TOTAL	100,0
20			-

Die Verfahrensweise für die Formulierung des Komplexes ist die folgende:

Die Bestandteile der Phase A werden in einen sauberen, trockenen, rostfreien Stahlbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet ist. Unter langsamem Rühren wird das Gemisch langsam auf 80°C erhitzt und die Temperatur gehalten bis das Gemisch eine gleichmäßige Verteilung zeigt und keine ungelösten Rohmaterialien mehr vorhanden sind.

In einem separaten Behälter aus rostfreiem Stahl werden die Bestandteile der Phase B bis zur gleichmäßigen Verteilung vorgemischt. Die Phase B wird zu der Phase A mit moderater Rührgeschwindigkeit gegeben. Das Gemisch wird weiter gerührt und die Temperatur bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten. Unter fortwährendem Rühren wird die Phase C zu den Phasen A+B gegeben und die Mischungstemperatur weiterhin bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten.

Nach Unterbrechung der Erwärmung wird auf 50°C abgekühlt. Bei Erreichen der Temperatur von etwa 50°C wird dem Gemisch die Phase D zugesetzt und alles zusammen bis zur Homogenität ver-

mischt. Schließlich wird die Phase E zugesetzt und wiederum bis zur Homogenität gerührt.

### Beispiel 2 Klimabeständiger Komplex II 5 Viskosität= 12000-15000 Pa.s (cps)

	Phas	e Bestandteile		Gew-%
	A	Hydrogenated Iisobutene, Hydrogenated		55-65
		Styrene/Isoprene Copolymer, und Hydroge	nated	
10		Styrene/Butadiene Copolymer		
		Isododecane		10-20
	В	Trimethylpentanediol/Adipinsäure/Glycer	in	10-20
		Copolymer		
		Hydrogenated Polydecene		5-15
15	C	Polyethylen		0,5-1,5
	D	Modifizierte Stärke		1-5
	E	Konservierungsmittel		0,3-1,0
		Parfüm		0,3-1,2
			Gesamt	100,0
20				-

Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 1.

#### Beispiel 3 Klimabeständiger Komplex III Viskosität= 22,000-30,000 Pa.s (cps)

25

	Phase	Bestandteile	Gew-%
	A	Isononyl Isononanoate, Ethylen/Propylen/ Styren Copolymer, und Butylene/Ethylen/	20-30
30		Styren Copolymer	
		Isopropyl Palmitate	20-30
	В	Adipinsäure/Diethylenglycol/Glycerin Copolyn	ner 15-25
		Hydrogenated Polydecene	15-25
	C	Synthetischer Wachs	2,5-10
35	D	Bambuspuder	1-5
	E	Konservierungsmittel	0,3-1,0
		Parfüm	0,3-1,2
		Gesamt	100,0

40 Die Herstellung erfolgt wie im Beispiel 1.

#### Beispiel 4 Vergleichsversuch 1

45 Es wird eine Basislotion hergestellt. Zu der Basislotion werden unterschiedliche Anteile des klimabeständigen Komplexes I gegeben.

Formel der Basislotion

25

30

35

5	Phase	A	Wasser Glycerine USP Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate	75-85 1-5
			Crosspolymer	0,1-0,5
			Polysorbate 60	0,2-0,7
	Phase	В	Mineralöl	3-8
10			Stearylalkohol	0,5-4
			Cetylalkohol	1-5
			Glyceryl Monostearate	1-5
			Octyl Palmitate	1-5
	Phase	C	Wasser	1-5
15			Triethanolamin 99%	0.1-0.5
	Phase	D	Phenonip	0.8-1.2
			Gesamt	100.0

Die Verfahrensweise zur Formulierung der Basislotion 20 ist folgende:

Die Bestandteile der Phase A werden in einen sauberen, trockenen, rostfreien Stahlbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet ist. Unter langsamem Rühren wird mit der Erwärmung begonnen und das Gemisch auf 75°C erhitzt und bis zur gleichmäßigen Verteilung aller Bestandteile gehalten.

In einem separaten Behälter aus rostfreiem Stahl werden die Bestandteile der Phase B bis zur gleichmäßigen Verteilung vorgemischt. Die Phase B wird zu der Phase A mit moderater Rührgeschwindigkeit gegeben. Das Gemisch wird etwa 20 Minuten oder länger weiter gerührt und die Temperatur bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten.

Unter fortwährendem Rühren wird die Phase C zu den Phasen A+B gegeben und die Mischungstemperatur weiterhin bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten. Nach Unterbrechung der Erwärmung wird auf 50°C abgekühlt. Bei Erreichen der Temperatur von etwa 50°C wird dem Gemisch die Phase D zugesetzt und alles zusammen bis zur Homogenität vermischt. Schließlich wird die Phase E zugesetzt und wiederum bis zur Homogenität gerührt.

Mit der Basislotion werden die Testlotionen A,B,C und D hergestellt; 0, 10, 20 und 70 Gew-% des klimabeständigen Komplexes werden jeweils hinzugegeben.

0,1 Gramm jeder Probe wird gleichmäßig auf eine Glasscheibe gesprüht, auf der 20 mg von 0,2%-igem Blue #1-Farbe aufgetragen ist. Die Scheibe wirde bei 50°C für 20 Minuten getrocknet und anschließend auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Testverlauf: Jede vorbereitete Scheibe wird in 25 g Wasser für eine gewünschte Zeit getaucht. Nach Entfernung der Scheibe wirde die verbliebene Wasserlösung mittels UV-VIS Spektrophotometer analysiert, um die Farbintensität zu ermitteln.

#### Testergebnisse:

35

40

15 TABELLE 1

Klimabeständiger Filmschutz: Verhinderung von in Wasser freigesetztem Farbstoff (%)

20					
	Min	kein Komplex (A)	70% Komplex (D)	20% Komplex (C)	10% Komplex (B)
	0	0,06±0,13	0,0001±0,03	0,03±0,15	0,03±0,15
	2,5	58,78±8,55	4,23±5,84	15,69±1,01	30,78±7,38
25	5	81,70±15,55	2,19±0,77	17,34±2,09	32,78±4,54
	10	81,01±4,70	2,99±0,32	25,31±6,56	37,73±7,97
	20	85.77+5.52	4.07+1.17	26.04+6.60	38.84+9.21

Diese Ergebnisse sind auch in Fig. 1 dargestellt. Die signi30 fikante Absenkung der Prozente Farbstoff, die in Wasser freigesetzt wurden, um nahezu 50% bereits durch eine Lotion mit nur
10% klimabeständigem Komplex demonstriert die ausgezeichneten
Wasserbeständigkeits- und Klimaschutz-Eigenschaften des erfindungsgemäßen Komplexes.

Beispiel 5 Vergleichsversuch 2
Es wird eine Basislotion gemäß Beispiel 4 hergestellt. Zu
dieser Basislotion werden 10% des klimabeständigen Komplexes I,
II bzw. III gegeben.

0,1 g der Probe wird gleichmäßig auf eine Glasscheibe gesprüht, die 20 mg 0,2% blauen Farbstoff Blue #1 trägt. Die Glasscheibe wird bei 50°C für 20 Minuten getrocknet und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der Testablauf entspricht dem in Beispiel 4. Der prozentuale Anteil des in dem Film zurückgebliebenen Farbstoffes wird wie folgt berechnet:

% Farbstoff, zurückgehalten im Film = 100% minus (Farbintensität in der verbliebenen Wasserlösung / Farbintensität von 20 mg von 0,2% Blue #1 in 25 g Wasser)

#### Testergebnisse:

10

15

Tabelle 2

Klimabeständiger Filmschutz:

zurückgehaltener Farbstoff (%) im Schutzfilm

10% Komplex	ex 10% Komplex 10% Komplex			
I	II	III	ohne Komplex	
A	В	C	D	
$74,0 \pm 6,6$	$39,2 \pm 9,5$	$38,9 \pm 4,2$	$14,2 \pm 5,5$	

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit 10% Komplex bereits der 2,5- bis 5-fache Schutz im Vergleich mit einer Basislotion ohne Zusatz eines solchen Komplexes erreicht wird.

Beispiel 6 Klimabeständiger Komplex IV
Viskosität = 85000-150000 Pa.s (cps)

Phase A	Bestandteile Hydrogenated Isobutene, Hydrogenated Styrene/Isoprene Copolymer und Hydro-	Gew-% 60-70
	genated Styrene/Butadiene Copolymer	(65)
	Isododecane	3-12
	Hydrogenated Polydecene	(4) 5-10
	nydrogenated Forydecene	(7,5)
В	Trimethylpentanediol/Adipic a-	15-25
_	cid/Glycerine Copolymer	(20)
C	Polyethylen	0,5-1,5
		(0,5)
D	Maltodextrin	1-5
		(2)
E	Konservierungsmittel	0,5-1
		(0,8)
	Parfüm	0,5-1
		(0,2)
	Gesamt	100,0

10

5

Die Verfahrensweise zur Herstellung des Komplexes IV entspricht der von Beispiel 4. Die Zahlen in Klammern geben eine spezifische Zusammensetzung an, auch in den folgenden Beispielen.

# Beispiel 7 Hautschutzcreme 15 Es wird eine Hautschutzcreme mit folgender Grundzusammensetzung hergestellt.

Phase	Bestandteile	Gew-%
A	Wasser	75-85
	Propylenglycol	2-8
	Glycereth-7 Triacetate	1-5
	PEG/PPG-4/12 Dimethicone	0,3-1
В	Polyacrylamid	0,3-1,5
	C13-14 Isoparaffin	0,1-1
	Laureth-7	0,1-0,5
	Dimethicone	5-10
	Isohexadecane	1-5
C	Wasser	1-5
	Triethanolamin 99%	0,1-0,5
, D	Konservierungsmittel	0,3-1
	Parfüm	0,3-1
	UV Filter	3-8
	Gesamt	100,0

Die Verfahrensweise zur Formulierung der Creme-Grundzusammensetzung ist folgende:

Die Bestandteile der Phase A werden in einen sauberen, trockenen, rostfreien Stahlbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet ist. Unter langsamem Rühren wird mit der Erwärmung begonnen und das Gemisch auf 75°C erhitzt und bis zur gleichmäßigen Verteilung aller Bestandteile gehalten.

In einem separaten Behälter aus rostfreiem Stahl werden die Bestandteile der Phase B bis zur gleichmäßigen Verteilung vorgemischt. Die Phase B wird zu der Phase A mit moderater bis hoher Rührgeschwindigkeit gegeben. Das Gemisch wird etwa 20 Minuten oder länger weiter gerührt und die Temperatur bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten.

Unter fortwährendem Rühren wird die Phase C zu den Phasen A+B gegeben und die Mischungstemperatur weiterhin bei 75°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten. Nach Unterbrechung der Erwärmung wird auf 50°C abgekühlt. Bei Erreichen der Temperatur von etwa 50°C wird dem Gemisch die Phase D zugesetzt und alles zusammen bis zur Homogenität vermischt.

Zu diese Grundzusammensetzung werden 30% des klimabeständigen Komplexes IV gegeben. Anschließend erfolgt ein Test entsprechend dem Vergleichsversuch 2.

#### Testergebnisse:

Tabelle 3
Klimabeständiger Filmschutz:
zurückgehaltener Farbstoff (%) im Schutzfilm

30% Komplex IV	ohne Komplex
A	В
57,6 ± 7,3	0,3 ± 2,2

Die Ergebnisse zeigen, daß mit dem Komplex etwa das 5-fache des Schutzes erreicht wird im Vergleich ohne Zusatz eines solchen Komplexes.

25

5

10

15

20

### Beispiel 8 Klimabeständiger Komplex V

Viskosität = 400,000-800,000 Pa.s (cps)

5	· Phase	Bestandteile	Gew-%
	A	Isononyl Isononanoate und	35-50
		Ethylen/Propylen/	(40)
		Styren Copolymer, und Buty-	
		lene/Ethylen/ Styren Copolymer	
		Hydrogenated Polydecene	20-35(28)
	В	Adipinsäure/Diethylenglycol/Glycerin	15÷25
10		Copolymer	(20)
10		Isopropyl Palmitate	2-8(5)
	C	Synthetischer Wachs	1-5 (3)
	D	Xanthan Gum und Guar Gum	1-5(3)
	E	Konservierungsmittel	0,5-1(0,8
		Parfüm	0,5-1(0,2
		Gesamt	100,0

15

Die Verfahrensweise zur Formulierung des Komplexes entspricht der von Beispiel 6.

Beispiel 9 Sensitives Körperwaschmittel
Zur Herstellung eines Körperwaschmittels werden folgende Grund-20 bestandteile vermischt:

Phase	Bestandteile	Gew-%
A	Wasser	65-80
	Glycerin	1-5
	Propylenglycol	0,5-3
	Sodium Laureth Sulfate	10-20
	Sodium Lauryl Sulfate	1-3
	Coco-Betaine	1-5
•	PPG-1-PEG-9 Lauryl Glycol Ether	0,5-5
	PEG-7 Glyceryl Cocoate	0,5-5
	PEG-55 Propylene Glycol Oleate	0,5-5
В	Natriumchlorid	0,5-5
	Citronensäure (zur Einstellung auf	
	pH 5,5-6,0)	q.s.
C	Konservierungsmittel	0,3-1
	Parfüm	0,3-1
	UV-Filter	4-12
	Gesamt	100,0

Die Bestandteile der Phase A werden in einen sauberen, trockenen, rostfreien Stahlbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet ist. Unter langsamem Rühren wird das Gemisch langsam auf 80°C erhitzt und die Temperatur gehalten bis das Gemisch eine gleichmäßige Verteilung zeigt und keine ungelösten Rohmaterialien mehr vorhanden sind.

In einem separaten Behälter aus rostfreiem Stahl werden die Bestandteile der Phase B unter Erwärmung auf 65-70 °C und weiterer Erwärmung bis zur gleichmäßigen Verteilung vorgemischt. Die Phase B wird zu der Phase A mit moderater Rührgeschwindigkeit gegeben. Das Gemisch wird zwecks gleichmäßiger Verteilung weiter 20 Minuten gerührt. Dann wird das Gemisch auf 50 °C abgekühlt, und unter fortwährendem Rühren wird die Phase C zu den Phasen A+B gegeben und die Mischung weiter bis zur gleichmäßigen Verteilung und Homogenität gerührt.

Zu diesem Basisgemisch eines Körperwaschmittels werden 30% des klimabeständigen Komplexes V gegeben. Anschließend erfolgte ein Test entsprechend dem Vergleichsversuch 2.

#### 20 Testergebnisse:

Tabelle 4
Klimabeständiger Filmschutz:

zurückgehaltener Farbstoff (%) im Schutzfilm

30% Komplex V ohne Komplex

A B

33,6 ± 12,7 8,1 ± 2,7

Mit dem Komplex wird ein etwa 4-facher Schutz erreicht im Vergleich zu der kosmetischen Zusammensetzung ohne den Komplex.

25

30

5

10

15

Phase	Bestandteile	Gew-%
A	Isopropyl Palmitate,	40-50
	Ethylen/Propylen/Styren Copolymer und Bu- tylene/Ethylen/Styren Copolymer	(45)
	Isododecan	25-35 (30)
В	Trimethylpentanediol/Adipinsäure/Glycerin	15-25
	Copolymer	(20)
C	Synthetischer Wachs	2,5-8(2)
D	Natürlicher Baumwollpuder	1-5(2)
E	Konservierungsmittel	0,3-1(0,8)
	Parfüm	0,3-1(0,2)
	Total	100.0

Die Verfahrensweise zur Formulierung des Komplexes entsprach der von Beispiel 6.

Beispiel 11 Sonnenschutzzubereitung mit SPF 20

5

Phase	Bestandteile	Gew-%
A	Wasser	55-65
	Propylenglycol	2-8
	Sodium polyacrylate	1-5
	Tween 60	1-5
В	Ethylhexyl Methoxy Cinnamate	6-7,5
	Benzophenone-3	3,5-4,5
	Ethylhexyl Salicylate	4,5-5,5
	Octocrylene	6-7,5
	PPG-15 Stearyl Ether	1-5
	Alkyl Siloxane Wax	1-5
	Hexyl Laurate	0,5-3
	Polyglyceryl-4 Isostearate	0,5-3
	Cetyl PEG/PPG-70/1 Dimethicone	0,5-3
	Trilaureth-4 Phosphate	1-5
	Dimethicone	1-10
C	Konservierungsmittel	0,3-1
	Parfūm	0,3-1
	UV Absorptionsmittel	q.s.
	Total	100,0

Die Verfahrensweise zur Herstellung der Sonnenschutzzubereitung ist wie folgt.

Die Bestandteile der Phase A werden in einen sauberen, trockenen, rostfreien Stahlbehälter gegeben, der mit einem Rührer ausgestattet ist. Unter langsamem Rühren wird mit der Erwärmung begonnen und das Gemisch auf 65-70 °C erhitzt und bis zur gleichmäßigen Verteilung aller Bestandteile gehalten. In einem separaten Behälter aus rostfreiem Stahl werden die Bestandteile der Phase B bis zur gleichmäßigen Verteilung bei etwa 65 °C vorgemischt. Die Phase B wurde zu der Phase A mit moderater bis hoher Rührgeschwindigkeit gegeben. Das Gemisch wird etwa 20 Minuten oder länger weiter gerührt und die Temperatur bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten.

Unter fortwährendem Rühren wird die Phase C zu den Phasen A+B gegeben und die Mischungstemperatur weiterhin bei 65°C bis zur gleichmäßigen Verteilung gehalten. Nach Unterbrechung der Erwärmung wird auf 50°C abgekühlt. Bei Erreichen der Temperatur von etwa 50°C wird dem Gemisch die Phase D zugesetzt und alles zusammen bis zur Homogenität vermischt.

Zu diesem Basisgemisch eines Sonnenschutzmittels werden 30% des klimabeständigen Komplexes VI gegeben. Anschließend erfolgt ein Test entsprechend dem Vergleichsversuch 2.

#### Testergebnisse:

5

10

15

20

25

Tabelle 5
Klimabeständiger Filmschutz:

zurückgehaltener Farbstoff	(%) im Schutzfilm
30% Komplex VI	ohne Komplex
A	В
49,3 ± 13,5	19,4 ± 11,3

Mit dem Komplex wird etwa der 2,5-fache Schutz erreicht im Vergleich zu dem Mittel ohne den Komplex.

Insgesamt zeigen die Beispiele und die durchgeführten Tests eine signifikante Verbesserung der Wasserbeständigkeit. Die Tests zur Feuchthaltewirkung zeigten ähnlich gute Ergebnisse, insbesondere sehr langanhaltende Wirkungen im Zeitraum bis 24 Stunden.

Bevorzugte Viskositäten für den erfindungsgemäßen klimabeständigen Komplex liegen zwischen 50000 und 500000 Pa.s, gemessen nach Brookfield mit Spindel TC/TD/TE bei 25°C und im Bereich von 50-75 % der Spindelgeschwindigkeiten. 5

#### Patentansprüche

- 1. Klimabeständiger kosmetischer Komplex, dadurch gekennzeich-10 net, dass er enthält
  - 0,1 90 Gew.-% einer gelierten Ölzusammensetzung, bestehend aus einer Ölkomponente und einer Polymerkomponente, wobei die Polymerkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Tri-Block-Copolymeren, Sternpolymeren, Radialpolymeren und Multi-
- 15 Block-Polymeren von Polystyrol, Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polyisopren, Polybutadien, Ethylen/Butadien-Copolymeren, Ethylen/Propylen-Copolymeren, Ethylen/Butylen-Copolymeren, Ethylen-Propylen/Dien-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Propylen-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Butadien-Copolymeren, Styrol-Isopren-Copolymeren,
- 20 Styrol-Butadien-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Propylen-Styren-Copolymeren, Styrol-Ethylen/Butadien-Styren-Copolymeren, Styrol-Isopren-Styrol-Copolymeren, Styrol-Butadien-Styrol-Copolymeren und Gemischen davon;
- 0,1 80 Gew.-% eines topischen wasserabweisenden vernetzten Po-25 lyesters, bestehend aus mehrwertigen Alkoholen und Mono- oder Dicarbonsäuren:
- 0,01 20 Gew.-% eines wasserabsorbierenden Puders mit einer Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$ m, wobei der Puder aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Pudern auf Basis natürlicher 30 pflanzlicher zellulosereicher Bestandteile, Maltodextrin, Stärke, Stärke/Polyacrylat-Copolymere, Siliziumdioxid, Silicate, aus Acrylmonomeren hergestellte synthetische Polymere und Gemische davon:
  - 0,01 20 Gew.-% eines Verdickungsmittels; und

WO 2005/039512 PCT/EP2004/012089

- 0,1 50 Gew.-% organische Lösungsmittel, Trägerstoffe oder Gemische davon.
- Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekenn zeichnet, dass der Bereich für die gelierte Ölzusammensetzung 20 bis 70 Gew-% beträgt.
- Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymeranteil in der Ölzusammensetzung im Be-10 reich von 1:5 bis 1:50 Polymerkomponente:Ölkomponente liegt.
  - 4. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenwasserstoffen, Fettalkoholen, natürlichen und synthetischen Ölen, Estern, Ethern und Gemischen davon.

15

20

25

30

- 5. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Diblockcopolymeren, Triblockcopolymeren und Gemischen davon.
- 6. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Bereich für die wasserabweisende Substanz 5 bis 30 Gew-% beträgt.
- 7. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die topische wasserabweisende Substanz ein Molekulargewicht im Bereich von 600 bis 8000 hat und ein vernetzter Polyester aus mehrwertigen Alkoholen und Monocarbonsäuren ist.
- 8. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex 0,01 bis 50 Gew-% vernetzte Siliconpolymere enthält.

9. Klimabeständiger Komplex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex in einem einer kosmetischen Zusammensetzung vorliegt in einem Anteil im Bereich von 5 bis 80 Gew-%, bevorzugt 10-40 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung.

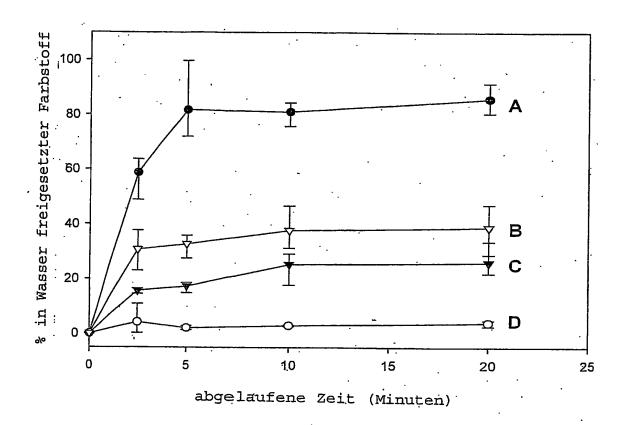
5

25

30

- 10. Verwendung eines klimabeständigen Komplexes in kosmetischen Zusammensetzungen, umfassend
- 10 0,1 90 Gew-% einer gelierten Ölzusammensetzung, bestehend aus einer Ölkomponente und einer Polymerkomponente;
  - 0,1 80 Gew-% einer topischen wasserabweisenden Substanz;
  - 0,01 20 Gew-% eines wasserabsorbierenden Puders mit einer Teilchengröße von 1 bis 100  $\mu$ m;
- 15 0,01 20 Gew-% eines Verdickungsmittels; und
  0,1 50 Gew-% organische Lösungsmittel, Trägersubstanzen oder
  Gemische davon, als Komplexbestandteile,
  sowie weitere kosmetisch annehmbare Stoffe
  für den Schutz der Haut gegen witterungsbedingte negative Um20 welteinflüsse.
  - 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Komplex in einem Produkt der dekorativen Kosmetik vorliegt, ausgewählt unter Grundierungen, Lotionen, Lippenstiften, Lidschatten, Rouge, Make-up, Lippenglanz.
  - 12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Komplexes in einer kosmetischen Zusammensetzung im Bereich von 5 bis 80 Gew-% liegt, vorzugsweise 5-40 Gew-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der kosmetischen Zusammensetzung.

Fig. 1



#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/02 A61K A61K7/48 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α US 2003/165451 A1 (LENNON PAULA ET AL) 1 4 September 2003 (2003-09-04) X claims; examples 10 EP 1 013 256 A (L'OREAL) Α 1 28 June 2000 (2000-06-28) cited in the application X claims; examples 10 P,X WO 2004/066918 A (L'OREAL; ATIS, BALANDA) 1,10 12 August 2004 (2004-08-12) page 17, line 5 - page 20, line 15; claims; examples Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention earlier document but published on or after the international \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 8 February 2005 16/02/2005 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Boeker, R Fax: (+31-70) 340-3016

#### IN LEGINATIONAL SCANOR REPOR

Information on patent family members

CT/EP2004/012089

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003165451	A1	04-09-2003	FR	2834916 A1	25-07-2003
			FR	2834888 A1	25-07-2003
			FR	2834917 A1	25-07-2003
			ΕP	1332753 A2	06-08-2003
			JP	2003238348 A	27-08-2003
			ΕP	1469814 A1	27-10-2004
			EP	1469815 A1	27-10-2004
			WO	03061612 A1	31-07-2003
			WO	03061613 A1	31-07-2003
EP 1013256	Α	28-06-2000	FR	2787318 A1	23-06-2000
			ΑT	206907 T	15-11-2001
			BR	9906207 A	19-12-2000
			CA	2292825 A1	21-06-2000
			DE	69900362 D1	22-11-2001
			DE	69900362 T2	02-05-2002
			ΕP	1013256 A1	28-06-2000
			ES	2167994 T3	16-05-2002
			JP	2000191444 A	11-07-2000
			US	6264933 B1	24-07-2001
WO 2004066918	A	12-08-2004	WO	2004066918 A2	12-08-2004

'---mationales Aktenzeichen JT/EP2004/012089 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/02 A61K7/48 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie° Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Α US 2003/165451 A1 (LENNON PAULA ET AL) 1 4. September 2003 (2003-09-04) X Ansprüche; Beispiele 10 EP 1 013 256 A (L'OREAL) 28. Juni 2000 (2000-06-28) 1 in der Anmeldung erwähnt X Ansprüche; Beispiele 10 P,X WO 2004/066918 A (L'OREAL; ATIS, BALANDA) 1,10 12. August 2004 (2004-08-12) Seite 17, Zeile 5 - Seite 20, Zeile 15; Ansprüche; Beispiele

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

  "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
  dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdalum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Y

  Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung f

  ür einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2005

16/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

#### INTERNATIONALED DECLIEDORENOLDICHT

Angaben zu Veröffe ungen, die zur selben Patentfamilie gehören

. CT/EP2004/012089

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	-	Datum der Veröffentlichung
US 2003165451 A	1 04-09-2003	FR	2834916	A1	25-07-2003
		FR	2834888		25-07-2003
		FR	2834917	A1	25-07-2003
		ΕP	1332753	A2	06-08-2003
		JP	2003238348	Α	27-08-2003
		EΡ	1469814	A1	27-10-2004
		ΕP	1469815	A1	27-10-2004
		WO	03061612	A1	31-07-2003
		WO	03061613	A1	31-07-2003
EP 1013256 A	28-06-2000	FR	2787318	A1	23-06-2000
		ΑT	206907	T	15-11-2001
		BR	9906207	Α	19-12-2000
-		CA	2292825	A1	21-06-2000
		DE	69900362	D1	22-11-2001
		DΕ	69900362		02-05-2002
		EP	1013256		28-06-2000
		ES	2167994		16-05-2002
		JP	2000191444		11-07-2000
		US	6264933	B1	24-07-2001
WO 2004066918 A	12-08-2004	WO	2004066918	A2	12-08-2004

## This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

#### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.